

**THIS PAGE IS INSERTED BY OIPE SCANNING  
AND IS NOT PART OF THE OFFICIAL RECORD**

**Best Available Images**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

**BLACK BORDERS**

**TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

**FADED TEXT**

**BLURRY OR ILLEGIBLE TEXT**

**SKEWED/SLANTED IMAGES**

**COLORED PHOTOS HAVE BEEN RENDERED INTO BLACK AND WHITE**

**VERY DARK BLACK AND WHITE PHOTOS**

**UNDECIPHERABLE GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE THE BEST AVAILABLE  
COPY. AS RESCANNING *WILL NOT*  
CORRECT IMAGES, PLEASE DO NOT  
REPORT THE IMAGES TO THE  
PROBLEM IMAGE BOX.**

## Method for intrinsic-gettering silicon wafer

Patent Number:  US5674756

Publication date: 1997-10-07

Inventor(s): SATOH YUHKI (JP); FURUYA HISASHI (JP)

Applicant(s): MITSUBISHI MATERIALC CORP (JP); MITSUBISHI MATERIAL SILICON (JP)

Requested Patent:  JP8045945

Application Number: US19950502053 19950714

Priority Number(s): JP19940177940 19940729

IPC Classification: H01L21/322

EC Classification: H01L21/322B8

Equivalents: JP2874834B2

### Abstract

To provide a silicon-wafer intrinsic-gettering method making it possible to obtain a desired intrinsic-gettering effect through a heat treatment of 1,000 DEG C. or lower and optionally change the thickness of a DZ layer. To obtain a silicon wafer with large intrinsic-gettering effectiveness, a silicon wafer containing oxygen precipitate nuclei is quickly heated from room temperature up to 800 DEG to 1,000 DEG C. and holding the state for 0.5 to 20 min is used. In addition to the above heat treatment step, it is preferable to further use the step of naturally cooling the silicon wafer up to room temperature and the step of heating the naturally-cooled silicon wafer from 500 DEG to 700 DEG C. up to 800 DEG to 1,100 DEG C. at a rate of 2 DEG to 10 DEG C./min and holding the silicon wafer at the temperature for 2 to 48 hr.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
H 01 L 21/322識別記号 廈内整理番号  
Y

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

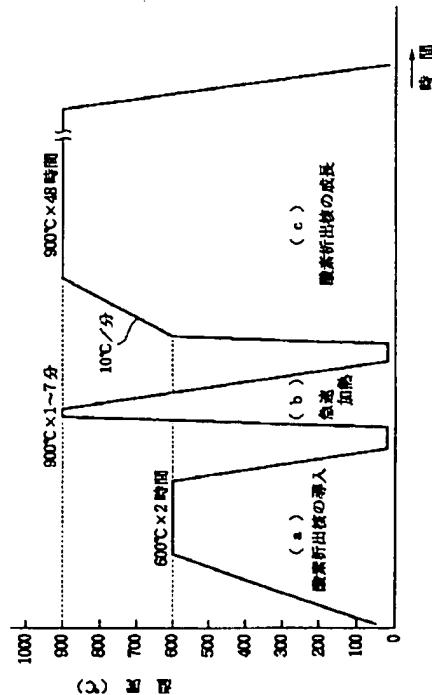
(21)出願番号	特願平6-177940	(71)出願人	000006264 三菱マテリアル株式会社 東京都千代田区大手町1丁目5番1号
(22)出願日	平成6年(1994)7月29日	(71)出願人	000228925 三菱マテリアルシリコン株式会社 東京都千代田区大手町一丁目5番1号
		(72)発明者	佐藤 裕樹 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱 マテリアル株式会社中央研究所内
		(72)発明者	降屋 久 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱 マテリアル株式会社中央研究所内
		(74)代理人	弁理士 須田 正義

(54)【発明の名称】シリコンウェーハのイントリンシックゲッタリング処理法

## (57)【要約】

【目的】 1000℃以下の熱処理で所望のイントリンシックゲッタリング効果を奏する。またDZ層の厚さを任意に変えることができる。

【構成】 シリコンウェーハを加熱してイントリンシックゲッタリング処理するときに、酸素析出核を含むシリコンウェーハを室温から800～1000℃まで急速加熱して0.5～20分間保持する工程を含む。この工程の後で、更にシリコンウェーハを室温まで放冷する工程と、放冷したシリコンウェーハを500～700℃から2～10℃/分の速度で800～1100℃まで加熱しその温度で2～48時間保持する工程とを含むことが好ましい。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】シリコンウェーハを加熱してイントリンシックゲッタリング処理する方法において、酸素析出核を含むシリコンウェーハを室温から800～1000℃まで急速加熱して0.5～20分間保持する工程を含むことを特徴とするシリコンウェーハのイントリンシックゲッタリング処理法。

【請求項2】急速加熱を酸素析出核を含むシリコンウェーハを室温から800～1000℃に加熱された炉に素早く入れることにより行う請求項1記載の処理法。

【請求項3】急速加熱を酸素析出核を含むシリコンウェーハをランプ式高速加熱炉により室温から急速に800～1000℃に加熱させることにより行う請求項1記載の処理法。

【請求項4】シリコンウェーハを加熱してイントリンシックゲッタリング処理する方法において、シリコン結晶棒から切断され研削研磨した直後のシリコンウェーハを500～800℃で0.5～20時間保持して前記ウェーハ内に酸素析出核を導入する工程と、前記酸素析出核を含むシリコンウェーハを室温から800～1000℃まで急速加熱して0.5～20分間保持する工程を含むことを特徴とするシリコンウェーハのイントリンシックゲッタリング処理法。

【請求項5】急速加熱して0.5～20分間保持したシリコンウェーハを更に室温まで放冷する工程と、前記放冷したシリコンウェーハを500～700℃から2～10℃/分の速度で800～1100℃まで加熱しその温度で2～48時間保持する工程とを含む請求項1ないし4いずれか記載の処理法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、DRAM等のLSI作製に適するシリコンウェーハを得るために、シリコンウェーハを加熱してイントリンシックゲッタリング(intrinsic gettering)処理する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、メガビットメモリの量産化に基づいてDRAM等の半導体素子の高集積化が要求され、シリコンウェーハについてもより一層の高品質化が要望されている。この要望に応えるための1つの方法として、イントリンシックゲッタリング処理法がある。この処理法はシリコンウェーハの内部に予め欠陥を作るか、或いは不純物を故意に添加しておき、その後のプロセス途上で発生する汚染や欠陥を予め作った欠陥や汚染の周辺に吸収し、デバイスを作るウェーハ表面の近傍領域に欠陥や汚染が発生するのを防ぐ処理法である。

【0003】従来のこのゲッタリング処理は、例えば図4に示すようにシリコンウェーハを1150℃で4時間程度アニール処理した後、700℃で16時間程度熱処理し、更に950℃で4時間程度熱処理することにより

2

行われる。この3段熱処理はいずれも窒素雰囲気中で行われ、ウェーハ中の余剰酸素を析出させる。第1段階の熱処理でウェーハ表面から数μmの深さにある酸素をウェーハ外に拡散して消滅させ、第2段階の熱処理でウェーハ内部にあった酸素を析出させるための核形成を行った後、第3段階の熱処理でSiO<sub>2</sub>相を析出させる。これによりウェーハ表面に析出物の形成されない層(denuded zone、以下DZ層という)が導入されるようになる。内部の酸素析出物(イントリンシックゲッタリング源)がその後のプロセスで発生する、デバイスの動作に悪影響を及ぼす汚染金属や不純物をゲッタリングして固着させ、デバイスを作るウェーハ表面の近傍領域での欠陥や汚染の発生を防止する。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記従来のイントリンシックゲッタリング処理法では、ウェーハ表面から数μmの深さにある酸素を外方拡散させて、ウェーハ表面にDZ層を形成するようにしているため、1000℃を越える高温の熱処理を必要とする。この高温の熱処理に起因して、シリコンウェーハに反りが発生したり、ウェーハが汚染し易くなり、或いはウェーハ内にスリップラインと呼ばれる転位が生じたりするなどの悪影響が起こり易い不具合があった。また近年のデバイスの高集積化によりデバイス工程が低温化されてきており、この低温化に伴って前工程であるイントリンシックゲッタリング処理においても低温化が強く望まれている。

【0005】本発明の目的は、1000℃以下の熱処理で所望のイントリンシックゲッタリング効果を奏するシリコンウェーハのイントリンシックゲッタリング処理法を提供することにある。本発明の別の目的は、DZ層の厚さを任意に変えることができるイントリンシックゲッタリング処理法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】図1に示すように、本発明の処理法は、シリコンウェーハを加熱してイントリンシックゲッタリング処理する方法の改良であって、酸素析出核を含むシリコンウェーハを室温から800～1000℃まで急速加熱して0.5～20分間保持する工程を含むことを特徴とする。

【0007】以下、本発明を詳述する。チョクラルスキ法(Czochralski method、以下CZ法という)により成長したシリコン結晶棒から切断され研削研磨した直後のシリコンウェーハには結晶中に混入した酸素原子の一部が結晶中で複数個集まって酸素析出核を形成している。このため、酸素析出核を含むシリコンウェーハとしては、上記シリコン結晶棒から切断され研削研磨した直後のシリコンウェーハでもよいが、このシリコンウェーハを500～800℃の比較的低温で0.5～20時間保持したものが、ウェーハ内に比較的高密度に酸素析出核が導入されているため、好ましい。また、急速加熱の

方法は、室温状態の酸素析出核を含むシリコンウェーハを800～1000℃に加熱された炉に素早く入れる方法が好ましいが、室温状態の酸素析出核を含むシリコンウェーハを高熱発生可能なランプを用いた高速加熱炉内に配置し、ランプスイッチを入れて熱射を開始し急速に800～1000℃に加熱させる方法でもよい。ランプ光照射で急速加熱する場合にはウェーハを均一に加熱できるため、予め加熱された炉に入れる場合と比較してウェーハがより反りにくいという利点がある。急速加熱して到達する最終温度は、800℃未満ではウェーハ内で格子間シリコン原子が欠乏状態になりにくく、ウェーハ内で酸素析出核が成長しにくい。また1000℃を越えると従来の処理法と同様の問題点が発生する。好ましくは850～950℃である。また保持時間が0.5分未満ではウェーハ表面における格子間シリコン原子のウェーハ内部への拡散時間が短すぎ、ウェーハ表面近傍における酸素析出核の消滅が不十分でDZ層を十分に確保できない。また20分を越えると、第一に必要以上の厚さのDZ層が得られるため、また第二に保持中に酸素析出核が成長して安定なサイズになり、この場合その後格子間シリコン原子が拡散してきても、最早成長した酸素析出物は消滅しなくなるため、保持時間は0.5～20分に決められる。好ましくは1～7分である。急速加熱は窒素雰囲気中、酸素雰囲気中又は大気中で行われる。好ましくは窒素雰囲気中である。

【0008】この急速加熱の後、シリコンウェーハを室温まで放冷し、この放冷したシリコンウェーハを500～700℃から2～10℃/分の速度で800～1100℃まで加熱しその温度で2～48時間保持することが好ましい。ウェーハ内で消滅せずに生き残った酸素析出核を安定して成長させるためである。放冷後の昇温速度及び加熱温度は格子間シリコン原子の欠乏状態を防ぐ目的で上記範囲に設定される。放冷時及び放冷後の加熱は上記急速加熱と同じ雰囲気で行われる。

【0009】

【作用】一般にウェーハ内では格子間シリコン原子の濃度が熱平衡濃度より低く、格子間シリコン原子が欠乏状態にあるときには、酸素析出核が安定に成長し易くなり、格子間シリコン原子の濃度が熱平衡濃度より低くないとき、即ち欠乏状態にないときには酸素析出核は消滅するかその成長が不安定になる傾向にある。本発明の特徴ある工程で酸素析出核を含むシリコンウェーハを到達温度を800～1000℃として室温から急速加熱すると、ウェーハ表面は勿論、ウェーハ内部も一時的に熱平衡濃度以下になり、格子間シリコン原子が欠乏状態になり、酸素析出核が安定に成長し易い環境になる。同時にこの欠乏した格子間シリコン原子を補って安定状態になるために、ウェーハ表面では格子間シリコン原子の生成が起こり、生成した格子間シリコン原子はウェーハ内部に拡散し始める。格子間シリコン原子の欠乏状態にあつ

たウェーハ表面付近は格子間シリコン原子の生成ですぐに飽和状態になり、酸素析出核は消滅を始める。しかし、ウェーハ表面で生成した格子間シリコン原子がウェーハ内部にまで拡散するにはある程度の時間を要するため、ウェーハ表面から内部に深く入るほど酸素析出核が成長し易い環境が長く続く。従って、ウェーハ表面に近いほど酸素析出核の密度は低く、またこの熱処理時間(0.5～20分)が長いほど酸素析出核、即ち欠陥の形成されない領域(DZ層)の厚さは大きくなる。また800～1000℃の範囲で温度が高いほど、格子間シリコン原子の拡散係数が大きく、短時間でDZ層の厚さは大きくなる。急速加熱し、室温に放冷した後で800～1100℃まで再び加熱すると、急速加熱で生き残ったウェーハ内部の酸素析出核が成長して酸素析出物となり、安定なイントリニシックゲッタリング源となる。

#### 【0010】

【実施例】次に、本発明の実施例を図面に基づいて詳しく説明する。

##### (a) サンプルの準備

20 CZ法で引上げられたシリコン単結晶棒から切断され研削研磨されたばかりの次の特性のシリコンウェーハをサンプルとして7枚用意した。

直径： 5インチ  
面方位： <100>  
伝導型： P型(ドーパントとしてボロンを添加)  
抵抗率： 約10Ωcm  
厚さ： 約620μm  
初期格子間酸素濃度：  $1.3 \sim 1.4 \times 10^{17} / \text{cm}^3$

30 (旧ASTM)

初期炭素濃度：  $1.0 \times 10^{16} / \text{cm}^3$  (旧ASTM) 以下

##### (b) 第1段熱処理(酸素析出核の導入)

図1(a)に示すように、7枚のサンプルを600℃に加熱された熱処理炉に入れ、窒素雰囲気中で  $t_1 = 2$  時間熱処理した。この比較的低温熱処理によりウェーハ内に酸素析出核を導入した。炉から7枚のサンプルを取り出し室温まで放冷した。

##### 【0011】(c) 第2段熱処理(急速加熱)

40 次いで、図1(b)に示すように、6枚のサンプルを900℃に加熱された熱処理炉に素早く挿入し、それぞれ  $t_2 = 1$  分、2分、3分、4分、5分及び7分保持した。6種類の時間で熱処理したサンプルを素早く炉から取り出し、室温まで放冷した。この急速加熱によりウェーハの表面近傍領域の酸素析出核のみを消滅させ、ウェーハ内部に酸素析出核を残存させた。

##### 【0012】(d) 第3段熱処理(酸素析出核の成長)

統いて、図1(c)に示すように、6枚のサンプルを室温から600℃に加熱された熱処理炉に素早く挿入した後、約10℃/分の速度で昇温し、900℃に達したと

ころで  $t_2 = 48$  時間維持し、次いで炉から 6 枚のサンプルを取出して室温まで放冷した。

【0013】(e) 光学顕微鏡による観察

第1段熱処理のみの 1 枚のサンプル及び第3段熱処理した 6 枚のサンプルをそれぞれ劈開し、酸素析出物に対して選択性のあるエッティング液（ライトエッティング液）でその劈開面を処理した後、光学顕微鏡で観察した。その結果を図 2 に示す。図 2 で示される多数の小さな白い斑点が酸素析出物である。図 2 から明らかなように、 $t_2 = 0$  分、即ち第1段熱処理のみのサンプルではウェーハ表面からその内部にかけて均一に酸素析出核が導入されていた。また  $t_2$  が 1 分より 7 分に増えるに従って、ウェーハ表面において、酸素析出核が消失した領域、即ち DZ 層が増大していくことが判明した。 $t_2 = 1$  分で DZ 層は約  $20 \mu\text{m}$ 、 $t_2 = 7$  分で DZ 層は約  $150 \mu\text{m}$  であった。

【0014】(f) 酸素析出物密度の測定

7 枚のサンプルについて、酸素析出核の成長した結果である酸素析出物の密度を測定した。即ち各サンプルについてウェーハ表面からウェーハ内部にかけての単位容積当たりの酸素析出物の個数を算出し、ウェーハの深さ方向に分布する状況を調べた。その結果を図 3 に示す。図 3 からも図 2 の顕微鏡写真図と同様に  $t_2$  が 1 分より 7 分に増えるに従って、ウェーハの表面では酸素析出核が次第に消失し、DZ 層が増大していくことが判明した。

【0015】

【発明の効果】以上述べたように、従来のイントリンシックゲッタリング源の形成が  $1000^\circ\text{C}$  を越える高温熱処理を要し、シリコンウェーハに反りが発生したり、ウェーハが汚染し易くなり、或いはウェーハ内にスリップラインと呼ばれる転位が生じたりするなどの悪影響が起り易い不具合があったものが、本発明によればシリコンウェーハに  $1000^\circ\text{C}$  以下の熱処理を施すことにより、所望のイントリンシックゲッタリング効果を奏することができ、近年のデバイス形成温度の低温化に十分に対応することができる。また数分程度の比較的短時間の熱処理で DZ 層を形成できるため、製品の生産効率を高められる利点もある。更に急速加熱における保持温度及び保持時間を見えることにより、DZ 層の厚さを任意に変えることもできる。

【図面の簡単な説明】

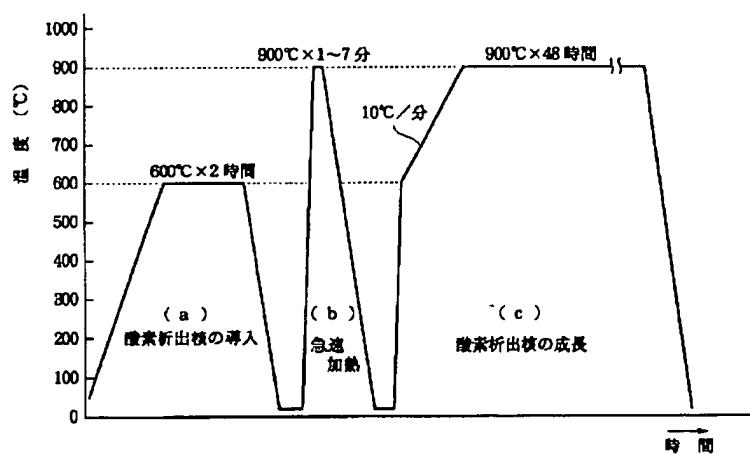
【図 1】本発明実施例のイントリンシックゲッタリング熱処理の温度と時間の関係を示す図。

【図 2】本発明実施例のシリコンウェーハの劈開面における結晶構造の電子顕微鏡写真図。

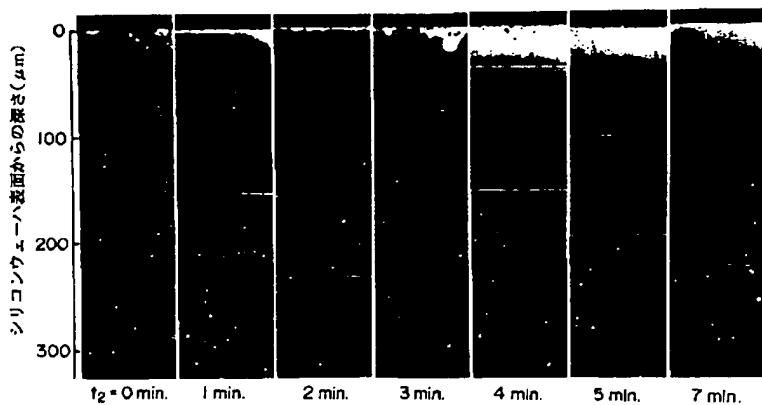
【図 3】本発明実施例のシリコンウェーハの劈開面における酸素析出物の分布状況を示す図。

【図 4】図 1 に対応する従来のイントリンシックゲッタリング熱処理の温度と時間の関係を示す図。

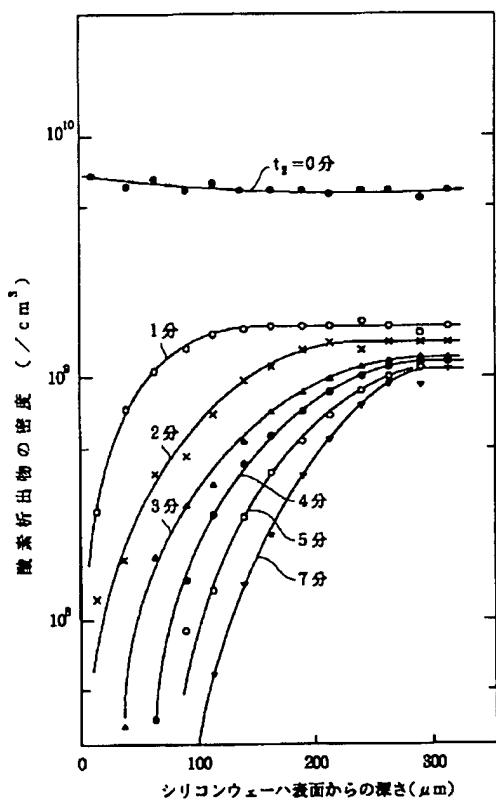
【図 1】



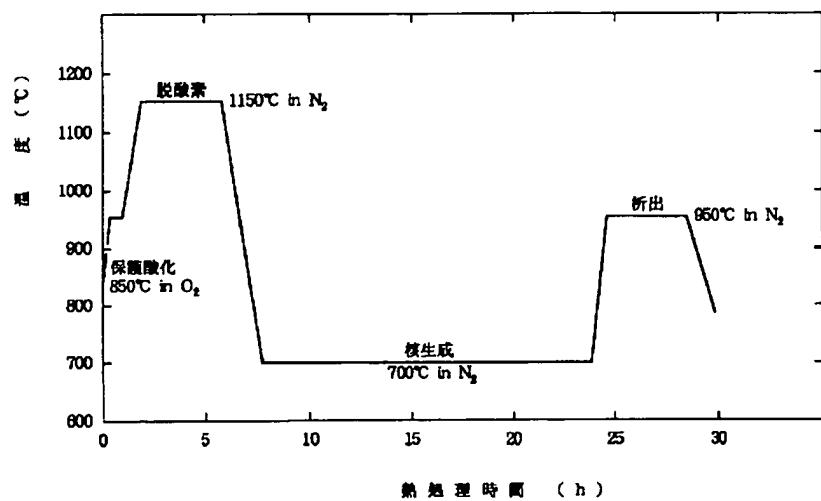
【図2】



【図3】



【図4】



## 【手続補正書】

【提出日】平成6年7月29日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】図面

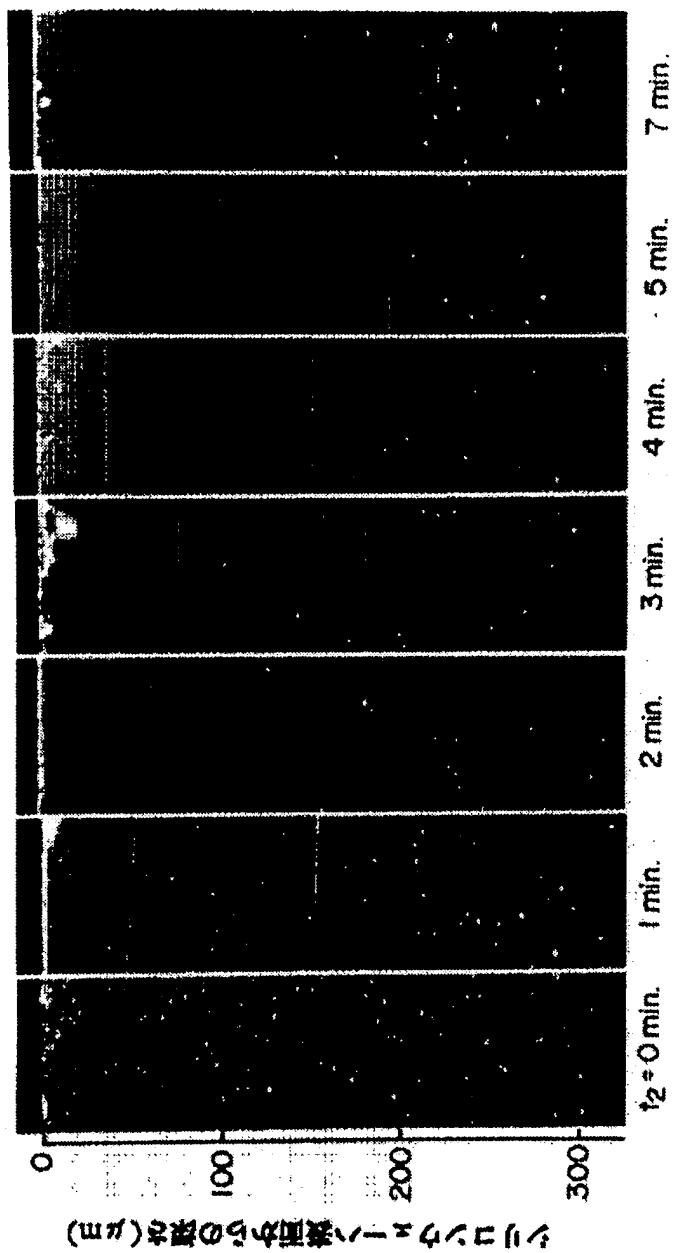
【補正対象項目名】図2

## 【補正方法】変更

## 【補正内容】

【図2】

## 図面代用写真



## 【手続補正書】

【提出日】平成7年7月25日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0007】以下、本発明を詳述する。チョクラルスキ  
一法 (Czochralski method、以下CZ法という) により

成長したシリコン結晶棒から切断され研削研磨した直後のシリコンウェーハには結晶中に混入した酸素原子の一部が結晶中で複数個集まって酸素析出核を形成している。このため、酸素析出核を含むシリコンウェーハとしては、上記シリコン結晶棒から切断され研削研磨した直後のシリコンウェーハでもよいが、このシリコンウェーハを500~800°Cの比較的低温で0.5~20時間保持したものが、ウェーハ内に比較的高密度に酸素析出

核が導入されているため、好ましい。また、急速加熱の方法は、室温状態の酸素析出核を含むシリコンウェーハを800～1000℃に加熱された炉に素早く入れる方法が好ましいが、室温状態の酸素析出核を含むシリコンウェーハを高熱発生可能なランプを用いた高速加熱炉内に配置し、ランプスイッチを入れて熱射を開始し急速に800～1000℃に加熱させる方法でもよい。ランプ光照射で急速加熱する場合にはウェーハを均一に加熱できるため、予め加熱された炉に入れる場合と比較してウェーハがより反りにくいという利点がある。急速加熱して到達する最終温度は、800℃未満ではウェーハ内で格子間シリコン原子が欠乏状態になりにくく、ウェーハ内で酸素析出核が成長しにくい。また1000℃を越えると従来の処理法と同様の問題点が発生する。好ましくは850～950℃である。また保持時間が0.5分未満ではウェーハ表面における格子間シリコン原子のウェーハ内部への拡散時間が短すぎ、ウェーハ表面近傍における酸素析出核の消滅が不十分でDZ層を十分に確保できない。また20分を越えると、第一に必要以上の厚さのDZ層が得られるため、また第二に保持中に酸素析出核が成長して安定なサイズになり、この場合その後格子間シリコン原子が拡散してきても、最早成長した酸素析出物は消滅しなくなるため、保持時間は0.5～20分に決められる。好ましくは1～7分である。急速加熱は窒素雰囲気中、酸素雰囲気中又は大気中で行われる。好ましくは窒素雰囲気中である。本明細書で急速過熱とは10℃/分以上の昇温速度で加熱することをいい、シリコンウェーハが反ったり、割れたりしない限り、昇温速度が高い方が好ましい。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

## 【0011】(c) 第2段熱処理(急速加熱)

次いで、図1(b)に示すように、6枚のサンプルを900℃に加熱された熱処理炉に素早く挿入し、それぞれ

$t_2 = 1$ 分、2分、3分、4分、5分及び7分保持した。昇温速度は約1000℃/分であった。6種類の時間で熱処理したサンプルを素早く炉から取出し、室温まで放冷した。この急速加熱によりウェーハの表面近傍領域の酸素析出核のみを消滅させ、ウェーハ内部に酸素析出核を残存させた。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

## 【0012】(d) 第3段熱処理(酸素析出核の成長)

統いで、7枚のサンプル、即ち第1段熱処理のみ行った1枚のサンプルと、第2段熱処理した6枚のサンプルとを図1(c)に示すように、室温から600℃に加熱された熱処理炉に素早く挿入した後、約10℃/分の速度で昇温し、900℃に達したところで $t_3 = 4.8$ 時間維持し、次いで炉から7枚のサンプルを取出して室温まで放冷した。

## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

## 【0013】(e) 光学顕微鏡による観察

上記熱処理した7枚のサンプルをそれぞれ劈開し、酸素析出物に対して選択性のあるエッティング液(ライトエッティング液)でその劈開面を処理した後、光学顕微鏡で観察した。その結果を図2に示す。図2で示される多数の小さな白い斑点が酸素析出物である。図2から明らかのように、 $t_2 = 0$ 分、即ち第1段熱処理のみのサンプルではウェーハ表面からその内部にかけて均一に酸素析出核が導入されていた。また $t_2$ が1分より7分に増えるに従って、ウェーハ表面において、酸素析出核が消失した領域、即ちDZ層が増大してくることが判明した。 $t_2 = 1$ 分でDZ層は約20μm、 $t_2 = 7$ 分でDZ層は約150μmであった。